



TITLE:

# フッ素樹脂単量体の合成に関する 二,三の研究( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

久住, 眞

---

CITATION:

久住, 眞. フッ素樹脂単量体の合成に関する二,三の研究. 京都大学, 1976,  
工学博士

ISSUE DATE:

1976-03-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/221019>

RIGHT:

氏 名	久 住 眞 ひさ ずみ まこと
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 877 号
学位授与の日付	昭 和 51 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	フッ素樹脂単量体の合成に関する二、三の研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 新 宮 春 男 教 授 多 羅 間 公 雄 教 授 市 川 克 彦

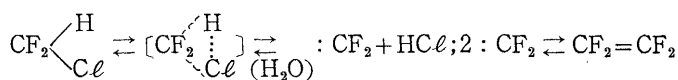
### 論 文 内 容 の 要 旨

この論文はフッ素樹脂単量体の合成に関しクロロジフルオロメタンの過熱水蒸気による気相熱分解を速度論的に研究し、さらにこの熱分解法を各種の単量体の原料化合物に適用した基礎的な研究結果をまとめたもので、4編14章からなる。

第1編はクロロジフルオロメタン ( $R_{22}$ ) および関連化合物の過熱水蒸気熱分解法によるフッ素樹脂単量体テトラフルオロエチレン (TFE), クロロトリフルオロエチレン (CTE), フッ化ビニリデン (VF2),  $\alpha, \beta, \beta$ -トリフルオロスチレン (TFS), およびヘキサフルオロプロペン (HFP) の合成に関する研究を5章にまとめている。

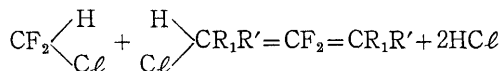
第1章は工業的に重要な四フッ化エチレン樹脂テフロン (PTFE) の単量体 TFE の製造に用いられる  $R_{22}$  の気相熱分解法が750~800℃の高温のため反応にともなって発生する塩化水素およびフッ化水素により反応管材質の損耗と器壁反応とが著しく、 $R_{22}$  の変化率が30%以上になると、TFE の収率が低下するという技術上の難点を改善するため、反応相に水蒸気を共存させることにより著しい反応促進と副反応抑制の効果があることを見出し、さらにこの熱分解法を反応工学的に改良し、適当な大過剰の過熱水蒸気を原料  $R_{22}$  ガスと内部表面積  $S$  と内容積  $V$  の比  $S/V$  の小さい反応器の入口で噴射混合させ主として水蒸気の顕熱によって均一な熱分解温度を保つように内部加熱を行う内熱式水蒸気熱分解法を確立し、これによって反応器の材質、反応選択率、変化率、製品純度、生産性のいずれも格段に改善されるという研究結果を述べている。

また、 $R_{22}$  の気相熱分解に対する水蒸気共存効果の速度論的検討により、水蒸気が単に稀釈効果だけでなく、水蒸気モル分率にしたがい  $R_{22}$  に特有の反応促進効果を発揮すること、また、これが壁反応や副反応と関係なくむしろこれらの反応を抑制し、結果として、選択率および変化率を向上させること、したがって、次の  $R_{22}$  の分子内活性化の反応機構において

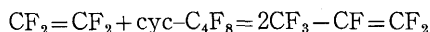
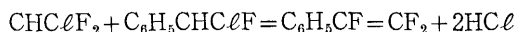
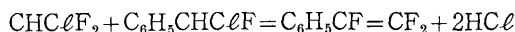
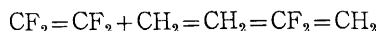
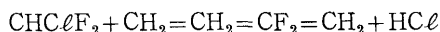
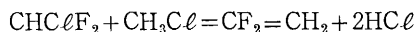
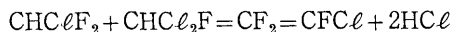


水蒸気の促進作用は、第一段の活性化に関係がなく、第二段の  $\text{:CF}_2$  と  $\text{HCl}$  との再会合による逆反応を水分子と塩化水素との気相での極性会合によって抑制することにもとづくことを明らかにしている。

第2章以下第5章までは、以上の  $\text{R}_{22}$  の単独熱分解での過熱水蒸気法の効果にもとずき、 $\text{R}_{22}$  をふくむ2種のクロロフルオロメタン類を組合わせて同時に熱分解させる過熱水蒸気共熱分解法を研究し、次の一般反応式に示されるように



それぞれのカルベン中間体の組合わせ会合体として有用なフッ素樹脂単量体が好収率をもって円滑に合成されることを見出し、さらにこの過熱水蒸気共熱分解法を  $\text{R}_{22}$  あるいは塩化水素脱離をふくまない原料の組合せに適用した結果、TFE とエチレンからフッ化ビニリデンおよび TFE とシクロオクタフルオロプロタンからヘキサフルオロプロペンのそれぞれ有望な新合成法が見出されたことを述べている。これらの共熱分解法による単量体合成研究の結果は次の反応式で示される。



第2編は内熱式水蒸気熱分解法をクロロメタン類に適用し、気相熱分解の反応機構を研究したもので、その結果塩化メチル、二塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素のそれぞれにつき従来統一的解釈の得られなかった初期反応のラジカル連鎖機構を解明し、いずれも炭素・塩素結合のラジカル開裂の開始反応により塩素原子を主連鎖中心とし、カルベンまたはオレフィン生成を停止反応とする壁反応が支配的であることを明らかにしている。

第3編は、プロペンおよびプロパンについて炭化水素熱分解の初期反応機構を実験的に検証したもので、この場合は炭素・水素のラジカル開裂を開始反応とする上記と同様な連鎖機構を明らかにしている。

第4編は含フッ素ケイ素樹脂単量体の合成に関して、ハイドロクロシランをテロゲンとするフルオロオレフィン類のテロメリゼーションについて研究したもので、とくに四塩化炭素などの混合テロゲンの共存によるクロステロメリゼーションの反応促進効果を見出し、これによって目的とするフルオロビニルシラン体に相当するテロマーの合成収率を向上させる手段を見出している。

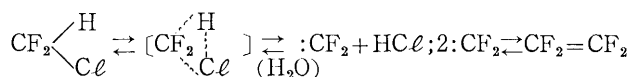
## 論文審査の結果の要旨

フッ素樹脂はその熱的および化学的安定性ならびに電気的および機械的の物性においてすぐれた特異の

工業材料として注目されているが、その原料あるいは単量体フルオロオレフィン類が貴重であり高価であることが欠点であって、単量体の製造法の合理化と新しいフッ素樹脂単量体の開発とはこの分野の重要な研究課題といえることができる。この論文はこれらの課題にこたえるいくつかの技術的な改良および単量体の新製法の開発を導びくに至った基礎研究をまとめたもので、主な研究成果は次のように要約される。

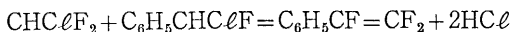
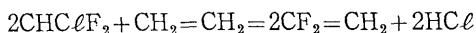
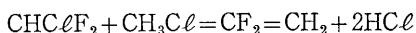
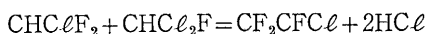
(1) まず、フッ素樹脂の基本であるテトラフルオロエチレン (TFE) の製造について、在来クロロジフルオロメタン ( $R_{22}$ ) の気相高温熱分解法を反応工学的に改良し、適当な大過剰の過熱水蒸気を原料  $R_{22}$  ガスと反応器入口で噴射混合させ主として水蒸気の顕熱によって均一な熱分解温度を保つように内部加熱を行う内熱式水蒸気熱分解法を確立し、これによって反応器の材質、反応選択率、変化率、製品純度、生産性がいずれも格段に改善されることを見出した。

つぎに、 $R_{22}$  の気相熱分解に対する水蒸気共存効果を速度論的に究明し、水蒸気が  $700\sim 800^{\circ}\text{C}$  の熱分解温度において単に稀釈効果だけでなく水蒸気モル分率にしたがい  $R_{22}$  に特有の反応促進効果を発揮すること、またこの促進効果は壁反応や副反応と関係なく、水蒸気はむしろこれらの反応を抑制し結果として選択率を高変化率においても向上させること、したがって、次の  $R_{22}$  の分子内活性化の反応機構において



水蒸気の促進作用は、第一段の活性化には関係がなく、第二段の  $\text{:CF}_2$  と  $\text{HCl}$  との再会合による逆反応を水分子と塩化水素との気相での極性会合によって抑制することにもとづくことを明らかにした。

(2)  $R_{22}$  の単独熱分解での過熱水蒸気法の効果にもとずき、 $\text{CHCl}_2\text{F}$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHClF}$  などのそれら自身の単独熱分解では水蒸気効果の認められない原料化合物を  $R_{22}$  とともに同時に熱分解させる過熱水蒸気共熱分解法を研究し、次の反応式に示されるように、それぞれのカルベン中間体の組合わせ会合体として有用なフッ素樹脂単量体クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、 $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\beta$ -トリフルオロステレンがそれぞれ好収率をもって円滑に合成されることを見出した。



(3) さらに、過熱水蒸気共熱分解法を  $R_{22}$  あるいは塩化水素脱離をふくまない原料の組合せに適用した結果、TFE とエチレンからフッ化ビニリデンおよび TFE とシクロオクタフルオロプロパンからヘキサフルオロプロペンのそれぞれ有望な新合成法を見出した。

(4) 内熱式水蒸気熱分解法をクロロメタン類に適用した結果、 $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$  のすべてにつき従来統一的解釈の得られなかった初期反応の連鎖機構を解明し、いずれも炭素・塩素結合のラジカル開裂の開始反応により塩素原子を主連鎖中心としカルベンまたはオレフィン生成を停止反応とする壁反応が支配的であることを明らかにした。

同様に、プロペンおよびプロパンの熱分解について初期反応の連鎖機構を実験的に検証した。

(5) 含フッ素ケイ素樹脂単量体の合成に関して、ハイドロクロシランとクロロトリフルオロエチレンと

のテロメリゼーションの研究を行い、四塩化炭素などの混合テロゲンの共存効果を見出し、これによって目的とするフルオロビニルシラン体に相当するテロマーの合成収率を向上させた。

以上要するに、この論文はフッ素樹脂単量体フルオロオレフィン類の合成に関する気相高温熱分解法を研究し、基本原料 $R_{22}$ に対する過熱水蒸気による内熱式熱分解法の特異な効果を見出し単量体製造技術の改善に貢献したのみならず、この水蒸気共存効果を反応機構論的によく解明し、さらにこの方法を各種の原料との共熱分解に応用して各種の重要なフッ素樹脂単量体の新しい有利な合成法を開発するとともに一般の熱分解反応の基礎研究にも適用してその連鎖反応機構を明らかにする新知見を加えたものであって、学術上ならびに實際上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。